

DERWENT- 2000-259691

ACC-NO:

DERWENT- 200024

WEEK:

COPYRIGHT 2007 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Ceramic heater for oxygen concentration sensor, includes heat resistor which consists of rhenium and tungsten in specific proportion

PATENT-ASSIGNEE: KYOCERA CORP[KYOC]

PRIORITY-DATA: 1998JP-0150443 (May 29, 1998)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
JP 11339935 A	December 10, 1999	N/A	005	H05B 003/18

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
JP 11339935A	N/A	1998JP-0150443	May 29, 1998

INT-CL (IPC): H05B003/18

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 11339935A

BASIC-ABSTRACT:

NOVELTY - The heater has heat resistor (14) made of rhenium and tungsten on ceramic section (16). The amount of rhenium powder with particle size 0.5-3 μ m is made maximum so that drift distance of rhenium is 0.2 mm or less. The half width of main peak wavelength of X-ray diffraction is below predetermined value.

USE - For oxygen concentration sensor used for motor vehicle exhaust gas detection, soldering and oil carburettor.

ADVANTAGE - The color change and the poor insulation is prevented, as rhenium-tungsten mixture is used. DESCRIPTION OF DRAWING(S) - The figure shows the exploded perspective view of the ceramic heater. (14) Heat resistor; (16) Ceramic section.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.1/3

TITLE-TERMS: CERAMIC HEATER OXYGEN CONCENTRATE SENSE HEAT RESISTOR CONSIST RHENIUM TUNGSTEN SPECIFIC PROPORTION

DERWENT-CLASS: L03 X25

CPI-CODES: L03-E05C; L03-H04A;

EPI-CODES: X25-B01B;

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C2000-079672

Non-CPI Secondary Accession Numbers: N2000-193234

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-339935

(43)公開日 平成11年(1999)12月10日

(51)Int.Cl.⁶

H 05 B 3/18

識別記号

F I

H 05 B 3/18

審査請求 未請求 請求項の数4 OL (全 5 頁)

(21)出願番号 特願平10-150443

(22)出願日 平成10年(1998)5月29日

(71)出願人 000006633

京セラ株式会社

京都府京都市伏見区竹田鳥羽殿町6番地

(72)発明者 田中 智

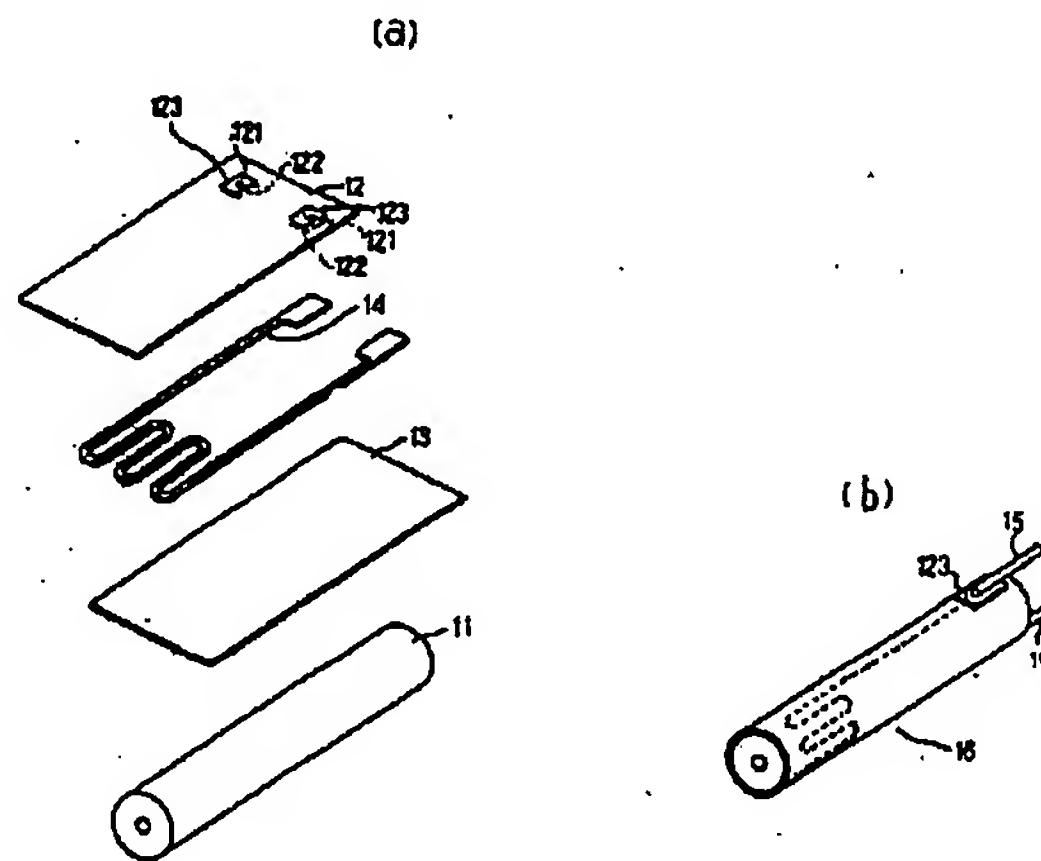
鹿児島県国分市山下町1番1号 京セラ株式会社鹿児島国分工場内

(54)【発明の名称】セラミックヒータ及びこれに用いるRe粉末の評価方法

(57)【要約】

【課題】W-Reからなる発熱抵抗体14を内蔵したセラミックヒータにおいて、焼成時にセラミックス体16中にReが拡散して黒く変色したり、絶縁性が低下して、セラミックヒータの耐久性を劣化させていた。

【解決手段】粒径が0.5~3μmであり、X線回折によるメインピークの半価幅が2θ=0.6°以下であるRe粉末を用いて発熱抵抗体14を構成する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】セラミックス体中にReとWの混合物からなる発熱抵抗体を内蔵してなるセラミックヒータにおいて、結晶子の大きなRe粉末を用いて発熱抵抗体を形成することによって、発熱抵抗体に含有されるReのセラミックス体中の拡散距離を0.2mm以下としたことを特徴とするセラミックヒータ。

【請求項2】上記Re粉末の粒径が0.5~3μmであり、X線回折によるメインピークの半価幅が $2\theta = 0.6^\circ$ 以下であることを特徴とする請求項1に記載のセラミックヒータ。

【請求項3】上記Re粉末が、40°C×90%湿度下で24時間放置した際の重量増加が1%以下であることを特徴とする請求項1記載のセラミックヒータ。

【請求項4】Re粉末を恒温恒湿雰囲気中に一定時間放置し、放置前後の重量増加量を測定してRe粉末の耐酸化性を評価することを特徴とするRe粉末の評価方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は、自動車排気ガスの酸素濃度検知に用いられるセンサ加熱用のセラミックヒータやハンドゴテ、石油気化器等に使用されるセラミックヒータに関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、自動車排気ガスの酸素濃度検知に用いられるセンサ加熱用のセラミックヒータとしては、アルミナセラミック中にW粉末からなる発熱抵抗体を内蔵したものが一般的である。

【0003】その一方で、耐久性向上のために発熱抵抗体組成を、たとえばW-Re合金としたもの（特開昭60-19069、特開平5-315055、特開平8-273813号・）あるいはW-Mo合金としたものが用いられている。発熱抵抗体組成を合金化すると、発熱体の抵抗温度係数が小さくなり、昇温時の突入電流を小さくできるので、電源の発電容量および配線部分の電流容量を小さくでき、コストを低減できる。発熱体に使用できる高融点金属としてはいろいろな組合せが可能であるが、WとReの組合せが高温耐久性の面からみて一番有利である。

【0004】しかし、最初から合金粉末を使用するには、粉末のコストが高くなり過ぎる為、一般的には、例えば、W粉末とRe粉末を混合し、焼成時に合金化する様な手法を探っていた。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】上記セラミックヒータの製造工程において、W粉末とRe粉末を混合して焼成時に合金化させる場合、Wとの反応性を向上させる為にRe粉末を微粉化すると、Re粉末の吸湿性が増加して酸化し、焼成時にセラミック中にReが拡散して黒く変色してしまうという欠点があった。

【0006】また、Reの拡散がひどくなると、電極パターン間の絶縁性が劣化してヒーターの耐久性が劣化するという問題点があった。この点の管理が特に梅雨時等の多湿の季節は非常に難しく、Re粉末使用上の課題となっていた。

【0007】

【課題を解決するための手段】上記の問題点解決のため、鋭意検討した結果、セラミックヒータの電気絶縁性を低下させないためには、セラミックス体中のReの拡散距離を発熱抵抗体形成部から0.2mm以下に低減する必要があることが判った。

【0008】また、Reの拡散距離を0.2mm以下にする方法を本発明者等が検討したところ、以下の調整により可能となる事が判った。

【0009】まず、発熱抵抗体に用いるRe粉末として、粒径が0.5~3μmで、X線回折によるメインピークの半価幅が $2\theta = 0.6^\circ$ 以下となるものを用いれば良いことを見出した。

【0010】または、Re粉末として、40°C×90%湿度下で24時間放置した際の重量増加が1%以下であるものを用いれば良いことを見出した。

【0011】これらの操作により、焼成時のReの拡散距離を0.2mm以下に低減でき、W-Re系の発熱抵抗体を用いても、変色がなく絶縁性、耐久性の良好なセラミックヒータを安定して得ることができる。

【0012】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施形態を図によつて説明する。

【0013】図1(a)に、一般的なセラミックヒータの構成を示した展開図を示した。このセラミックヒータは、まず、第1のセラミックグリーンシート12にスルーホール121を形成し、これにプリント法でWインクを充填し、さらに、W-Reの混合物からなる発熱抵抗体14のパターンを一面に形成し、また、その裏側のテープ表面に端子部123をプリント法により形成する。発熱抵抗体14を形成した面に、第2のグリーンシート13を密着し、前記密着したグリーンシート13をさらにセラミックロッド11に密着した後、1500~1600°C還元雰囲気で焼成する。

【0014】その後、図1(b)に示したように、端子部123上に、不図示のNiメッキを施し、さらに不図示のロウ材によりリード線引出用端子線15をロウ付けしてセラミックヒータを作製する。このようにして、セラミックス体16中に発熱抵抗体14を内蔵したセラミックヒータを得ることができる。

【0015】上記発熱抵抗体14はReを10~50重量%とWを90~50重量%との混合物からなり、焼成後のセラミックス体14中へのReの拡散距離が0.2mm以下となっている。なお、Reの拡散距離とは、セラミックヒータを平面研磨して発熱抵抗体14を露出さ

50 ラミックヒータを平面研磨して発熱抵抗体14を露出さ

せ、発熱抵抗体14付近の100倍のSEM写真を撮影し、EPMAによるReの濃度分布を線分析もしくは面分析により測定し、発熱抵抗体14部分のRe濃度に対し、セラミックス体16中でRe濃度が1/20に減少する点と発熱抵抗体14の端部間の距離のことである。【0016】このように、Reの拡散を少なくしてあることにより、セラミックス体16の変色や絶縁性の低下を防止し、耐久性に優れたセラミックヒータとすることができます。

【0017】また、上記Reの拡散を少なくするために粒径が0.5~3μmであり、X線回折によるメインピークの半価幅が $2\theta = 0.6^\circ$ 以下であるRe粉末を用いて発熱抵抗体14を構成すれば良い。

【0018】ここで、Re粉末のX線回折によるメインピークの半価幅を0.6°以下にしたのは、Re粉末の結晶子が大きくなりRe結晶の結晶性が向上することにより、Re粉末の耐湿性が向上するためである。通常、吸湿性や潮解性が強いといわれている食塩や岩塩等の塩化物系の粉末も、このように粉末の結晶性を向上させる事により、吸湿性や潮解性を向上させる事が可能とされている。本発明は、この考え方をRe粉末に応用したものである。

【0019】Re粉末の大きさは、通常0.1~5μm程度であるが、これに較べて結晶子は0.005~0.05μm程度と非常に小さいものである。それぞれの粉末は、数十個から数千個位の結晶子が集まってできている。結晶子は非常に小さいので、この大きさを直接測定するのは非常に難しいが、X線回折により回折角(2θ)を測定する事により間接的に結晶子の大きさを測定する方法が確立されている。即ち、X線回折によりX線の回折角(2θ)に対するその結晶のピーク波形を測定し、そのピーク波形のピーク高さの1/2高さのところの2θの幅を半価幅と規定する。半価幅は、粉末を構成する結晶子の大きさと相関があり、結晶子が小さくなればなるほど半価幅が大きくなる。

【0020】従来、Re粉末は、Wとの反応性を向上させるために微粒の粉末を使用していた。この為、従来のRe粉末のX線回折によるメインピークの半価幅は、1度以上と大きな値になっていた。本発明者は、従来のRe粉末の耐湿性が悪かったのは、Re粉末の結晶性が低かった為であると推定した。そこで、Re粉末の耐湿性改良のため、Re粉末の結晶子を大きくする、即ちX線回折ピークの半価幅を小さくする事を狙った。

【0021】Re粉末の半価幅を低減する手法としては、Re粉末製造時の熱処理温度を上昇させるか、もしくは最高温度保持時間を延長する事が有効である。

【0022】しかし、このような処理をすると、Re粉末の粒径が大きくなり、W粉末との反応性が劣化し、発熱体の抵抗温度係数を目標のレベルに調整できないばかりか発熱体の焼結性が低下し、耐久性が悪くなる問題が

生じる。この点について、本発明者等が検討した結果、粉末の平均粒径を0.5~3.0μm、好ましくは、0.8~2.0μmにすると、焼結性の良好な粉末が得られる事が判った。

【0023】このように、Re原料のX線回折によるメインピークの半価幅の調整について、半価幅が0.6°を超えるとRe原料の吸湿性が大きくなり、焼成時のセラミックス体16中へのReの拡散距離が0.2mm以上になってしまふので好ましくない。また、Re原料の熱処理温度を上昇させると半価幅は減少するが、熱処理温度を上昇させ過ぎると粒径が大きくなり過ぎ、平均粒径が3μmを越えるとW粉末との反応性が低下し、目標としている発熱体の抵抗温度係数の低減効果が得られない。さらに、Re粉末の半価幅が0.6°を超えると、粉末の粒径が小さくなりWとの反応性が向上し抵抗温度係数は小さくなるが、Reの吸湿性が大きく焼成時にセラミックス体16が変色してしまう。

【0024】また、上記Reの拡散を少なくするためには、温度40°C×湿度90%の雰囲気で24時間処理した場合の重量増加率が1%以下であるRe粉末を用いれば良いことが判った。

【0025】なお、上記重量増加率による評価方法は、以下の通りである。

【0026】まず、ガラスのプレパラート上にRe粉末を乗せ、無水イソプロピルアルコール(IPA)を粉末上に滴下し、80°Cの乾燥機中で乾燥させ、粉末をプレパラート上に固定した状態で、プレパラートの風袋状量を差し引いて、粉末重量を計量する。

【0027】次に、Re粉末を乗せたプレパラートを40°C×90%湿度の恒温恒湿槽に24時間放置し、放置前後の粉末重量の変化率を測定すれば良い。

【0028】この重量増加が1%を超えるRe粉末を用いると、焼成時に発熱抵抗体14付近のセラミックス体16が黒色に変色し、絶縁性の低下をもたらしてしまう。これに対し、上記重量変化率が1%以下であるようなRe粉末を用いると、Reの拡散を防止することができ、上記拡散距離を0.2mm以下として、変色や絶縁性の低下を防止することができる。

【0029】また、上記のような恒温恒湿槽中に放置した前後での重量増加を測定する手法は、Re原料の耐酸化性の評価方法としても有用である。

【0030】なお、ここでは恒温恒湿槽の条件を40°C×90%湿度に固定したが、これに関しては任意の条件を設定することが可能である。また、Re粉末重量を測定する為に、粉末固定用の溶剤として無水IPAを使用したが、水分を含まないものであれば他の溶剤を用いてもかまわない。さらに、粉末の乾燥重量測定のための乾燥機の温度について、今回、80°Cとしたが、常に条件を一定にすれば、他の温度にする事も可能である。粉末を乗せる担体として、今回ガラスのプレパラートを用い

たが、それ自体が吸湿性がなく取り扱いに耐える強度があれば、例えば、アルミナの基板のようなものを用いてもかまわない。

【0031】

【実施例】以下本発明の実施例を説明する。

【0032】 Re 化合物粉末（例えば薬酸レニウム）を平均粒径 $1\mu m$ 以下に乾式粉碎し、さらに、還元雰囲気中 $300^{\circ}C$ で2時間熱処理して、粉末のX線回折によるメインピークの半価幅を 0.5° 程度にする。この粉末をさらに平均粒径 $1\mu m$ までボールミルで粉碎する。こうして得られた Re 粉末を25重量%、平均粒径 $1\mu m$ のW粉末75重量%と3重量%のセルロース系バインダーと適宜の溶剤を加え24時間ミル混合し、さらに3本ロールで混練して発熱抵抗体14を成すペーストを調製する。

【0033】このペーストを純度92%のアルミナのグリーンシート上にプリントして、発熱部、リード部を形成する。さらに、リード取り出し部・スルーホール加工・スルーホール埋込処理をした後、アルミナロッド上に上記グリーンシートを密着する。その後 $1600^{\circ}C$ で還元雰囲気焼成してセラミックヒータを得る。

【0034】必要に応じて、外部電極上にNiメッキを施し、NiリードをAu-CuロウやAg-Cuロウによりロウ付けし、ヒータに通電する際は、このNi線を介して通電する。

【0035】上記の Re 粉末は、 $40^{\circ}C \times 90\%$ 湿度下で24時間放置する加湿試験において、 Re 粉末の重量増加が1%以内であり、また得られたセラミックヒータのセラミックス体16の変色がほとんど発生しなかった。また、 Re のセラミックス体16への拡散距離は発熱抵抗体14の端部から 0.2mm 以内であった。

【0036】なお、拡散距離の測定は、ヒータを平面研磨して発熱抵抗体14を露出させ、EPMAにより Re の拡散領域を確認した。すなわち、発熱抵抗体14付近の100倍のSEM写真を撮影し、EPMAによる Re の濃度分布を線分析もしくは面分析により測定し、発熱抵抗体14の Re 濃度に対し、 Re 濃度が $1/20$ に減

$$\text{抵抗温度係数} = \frac{R_{1000} - R_{20}}{1000 - 20}$$

*少するセラミックス体16中の点と発熱抵抗体14の端部間の距離を Re の拡散距離とした。

【0037】例えば、図3に示すように、従来のセラミックヒータでは、発熱抵抗体14の幅（点線部分）に対し、外側まで Re が拡散しており、その拡散距離 r が 0.2mm を超えているのに対し、図2に示すように、本発明のセラミックヒータでは、 Re の拡散距離を 0.2mm 以下とできることがわかる。

【0038】ここで、恒温恒温槽に放置する加湿試験による重量増加が激しい Re 粉末を用いた場合は、 Re の拡散によるセラミックス体16の変色域（拡散距離）が $0.5 \sim 1.0\text{mm}$ に及ぶものもある。この Re の拡散による変色は、外観上商品価値が劣るのみならず、セラミックヒータの耐久性が劣化するため好ましくない。

【0039】また、 Re 粉末のX線回折による半価幅の測定方法については、今回リント社製の装置を使用したが、これに限定されるものではない。今回条件としては、加速電圧 $200\text{kV} \times$ 電流 5mA 、スキャン速度 $2^{\circ}/\text{分}$ で測定した。半価幅の測定については、チャート上のメインピーク高さの半分の位置の幅を 2θ の幅で評価し、一般的に使用されている手法に従った。昨今は、半価幅をX回折チャートデータのコンピュータ処理により半価幅を自動測定する手法が提供されているが、この手法を用いてもかまわない。

【0040】次に、表1に示すように Re 粉末の粒径、半価幅の異なるものを用いて、セラミックヒータを作製し、耐熱性評価と抵抗温度係数の測定を行った。耐久性評価は、発熱部の最高温度部が $1200^{\circ}C$ になるように印可電圧を調整して耐久時間を測定した。耐久時間は、抵抗値が初期抵抗に対し10%大きくなるか、もしくは断線した時間で評価し、10個の平均時間を測定した。

【0041】発熱抵抗体の抵抗温度係数に関しては、室温($20^{\circ}C$)の抵抗値 R_{20} と、発熱体を $1000^{\circ}C$ に加熱した際の抵抗値 R_{1000} を測定し、数1に代入して抵抗温度係数を算出した。

【0042】

【数1】

$$\times \frac{1}{R_{20}} \times 1000000$$

※【0044】なお、 Re の含有量を10~50重量%の範囲内で変化させて実験を行ったところ、上記と同様の結果であった。

【0045】

【表1】

【0043】結果を表1、2に示したように、 Re 粉末の半価幅を 0.6° 以下とし、且つ平均粒径を $0.5 \sim 3.0\mu m$ としたもの($Re-3 \sim 9$)は、恒温恒温槽に放置する加湿試験後の重量増加が1%以下であり、 Re の拡散距離（焼成後の変色域幅）を 0.2mm 以上に低減し、耐久性を向上させることができた。

※

粉末	半価幅 (度)	粒径 (μm)	加温試験 重量増加 (%)	焼成後の 変色幅 (mm)
Re-1 *	1.2	0.50	3.0%	1.00
-2 *	0.7	0.80	1.2%	0.80
-3	0.6	1.30	0.2%	0.08
-4	0.5	1.30	0.15%	0.09
-5	0.5	1.10	0.2%	0.20
-6	0.5	0.90	0.2%	0.18
-7	0.3	3.00	<0.1%	0.01
-8	0.3	2.00	<0.1%	0.04
-9	0.6	0.60	<0.1%	0.12

【0046】

【表2】

粉末	1200°C連続耐久時間 (時間)	抵抗温度係数 (ppm)
Re-1	195	1150
-2	180	1140
-3	300	1200
-4	310	1190
-5	305	1160
-6	295	1150
-7	295	1300
-8	280	1250
-9	315	1140

【0047】

【発明の効果】以上のように本発明によれば、W-Re系の発熱抵抗体を用いたセラミックヒータにおいて、セラミックス体の変色や絶縁不良を防止し、耐久性の良好なセラミックヒータを安定して得る事が可能となった。

【図面の簡単な説明】

10* 【図1】本発明のセラミックヒータの構成を示した図であり、(a)は分解斜視図、(b)は組み合わせた後の斜視図である。

【図2】本発明のセラミックヒータのRe拡散を示したEPMA線分析データである。

【図3】従来のセラミックヒータのRe拡散を示したEPMA線分析データである。

【符号の説明】

1 1 : セラミックロッド

1 2 : 第1のセラミックグリーンシート

20 1 2 1 : スルーホール

1 2 2 : 端子接続部

1 2 3 : 端子部

1 3 : 第2のセラミックグリーンシート

1 4 : 発熱抵抗体

1 6 : セラミックス体

*

【図1】

